Distribution de Gibbs et distribution de Gauss

Dans un message précédent, j'ai énoncé que le point représentatif de l'état mécanique exact d'un corps "gigote" dans un "pavé" $\Delta\Omega$ d'un espace à 6 N dimensions dont le "volume" $\Delta\Omega$ est la multiplication des fluctuations maximales ΔX des 3 N coordonnées des constituants ultimes (atomes, électrons, etc) par la multiplication des fluctuations maximales $\Delta P = m\ \Delta v$ des 3 N coordonnées des quantités de mouvement $p = m\ v$.

L'entropie du corps est alors définie par

$S = k \ln \Delta\Omega$.

Dans un autre message j'ai indiqué que la densité de probabilité de présence du point représentatif du dit état est

$\Pr(d\Omega) = \rho\ d\Omega = \rho\ \{\Omega/(E\text{max} - E\text{min})\}\ dE$

où le "volume" $\Delta\Omega$ est engendré par les fluctuations de l'énergie du corps d'amplitude maximale Emax – Emin alors que le "volume" $d\Omega$ est engendré par le choix de la petite plage de valeur de l'énergie dE de largeur dE. Quant à ρ, la densité de probabilité de présence du point représentatif de l'état mécanique exact d'un corps, elle est constante le long de la trajectoire de ce point (théorème de LIOUVILLE).

Le raisonnement ayant donné cette formule peut être refait pour le milieu M' enveloppant un corps M, ce qui donne la variante :

$\Pr(d\Omega, d\Omega') = \rho\ d\Omega\ d\Omega'$.

Ici sont affectées d'un "prime" les grandeurs affectant le milieu et sans "prime" celle affectant le corps.

Les deux forment un système quasi-isolé (voir mon message précédent).

Si le corps est très petit par rapport au milieu, on peut dire que l'état d'équilibre du seul milieu et de l'ensemble corps + milieu sont assimilables et faire pour le seul milieu la même transformation mathématique que dans le précédent message

$\Pr(d\Omega, d\Omega') = \rho\ \Delta\Omega'/(E'\text{max} - E'\text{min})\ dE'\ \ d\Omega.$

On introduit l'entropie du milieu

$\Pr(d\Omega, d\Omega') = \rho\ \exp(S' / k)\ /(E'\text{max} - E'\text{min})\ dE'\ \ d\Omega.$

Comme on a supposé le corps est très petit par rapport au milieu, quand mentalement on passe de l'ensemble corps + milieu au milieu seul, on peut dire que le changement de l'énergie et celui de l'entropie sont proportionnels

$S' = S'' - (dS''/dU'')\ dU''$

(la dérivée est partielle) avec $dU'' = U$.

Mais (dS''/dU'') est la température commune au corps et au milieu :

$S' = S'' - U/T.$

Il reste

$\Pr(d\Omega, d\Omega') = \rho\ \exp\ \ [S'' / k - U/(kT)]/(E'\text{max} - E'\text{min})\ dE'\ d\Omega$.

Isolons ce qui concerne le corps seul :

$\Pr(d\Omega, d\Omega') = \rho\ \exp\ \ [S'' / k]/(E'\text{max} - E'\text{min})\ dE'\ \exp\ [- U/(kT)]\ d\Omega$.

Faisons la statistique d'un seul état mécanique exact du corps quel que soit l'état exact du milieu : cela nous amène à faire l'intégrale des densités de probabilités dans l'espace représentatif du milieu :

$\Pr(d\Omega) = \{\text{somme (dE') des } \rho\ \exp\ \ [S'' / k]/(E'\text{max} - E'\text{min})\ dE'\ \}\ \exp\ [- U/(kT)]\ d\Omega$.

Le facteur exp [– $U/(kT)$] $d\Omega$ ne concerne que le corps, donc joue le rôle d'un facteur commun. On nomme Z et **fonction de répartition** la somme entre accolades :

$\Pr(d\Omega) = Z \exp[- U/(kT)]\, d\Omega$

C'est la distribution de la densité de probabilité de l'état mécanique exact du corps quel que soit l'état du milieu, dite distribution de Gibbs.

Pour rester dans le même genre de démonstration, considérons un système quasi-isolé et les grandeurs physiques x à notre échelle d'espace et de temps. On se fixe une plage de valeurs pour chacune de ces grandeurs et fait l'inventaire de tous les états mécaniques exacts du système qui met les grandeurs x dans cette plage. Autrement dit, le point représentatif de l'état du système "gigote" dans un "volume" défini par cette plage et on peut dire que la probabilité pour que l'état du système soit dans la plage est proportionnelle à son volume dV^*.

La probabilité de l'état du système est aussi d'après mon précédent message

$\Pr(d\Omega) = \rho \exp(S/k)\, dE/(E_{max} - E_{min})$

donc proportionnelle à $\exp(S/k)$ où S est l'entropie. On en déduit une loi

$\Pr(d\Omega) = K \exp(S/k)\ \ dV^*$.

Raisonnons sur une seule de ces grandeurs x.

Quand l'entropie est maximale et égale à S_0, la grandeur x vaut x_0 .

De par les aléas corpusculaires désordonnées, x fluctue autour de x_0 , ces fluctuations abaissant temporairement au hasard l'entropie de $S - S_0$: exprimons le développement limité de $S - S_0$ en fonction des $X = x_0 - x$:

$S - S_0 = a + b\,X + w\,X^2 + \dots$

Pour des raisons analogues à celui du message sur l'identité thermodynamique, comme $S < S_0$ quelque soit le signe de X, il faut que les coefficients a et b soient nuls et que c soit négatif :

$S = S_0 - w\,X^2$

$\Pr(d\Omega) = K \exp(S_0/k) \exp(- w\,X^2)\, dX$.

On renomme Z le début de la formule

$\Pr(d\Omega) = Z \exp(- w\,X^2)\, dX$.

et on retrouve la distribution normale dite de Gauss.

Bon, maintenant, Denis Chadebec est calmé. C'est son dernier message de thermo.

Cordialement, Denis Chadebec